ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SUR LA DÉCOMPOSITION DE LA TEINTURE D'IODE

ET

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE SENSIBILITÉ PRODIGIEUSE DE L'ACIDE IODIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

Le mardi 3 avril 1860,

Pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de première classe,



PAR CHARLES **DROPET**,

D'OYRIÈRES (HAUTE-SAÔNE).

PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1860

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SUR LA DÉCOMPOSITION DE LA TEINTURE D'IODE

ET

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE SENSIBILITÉ PRODIGIEUSE DE L'ACIDE IODIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 3 avril 1860,

Pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de première classe,

PAR

CHARLES **DROPET**,
d'Oyrières (Haute-Saône).





PARIS.
E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.
1860

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Gaultier de Claubry, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Berthelot.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Gaultier de Claubry.	Toxicologie.
Guibourt.	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin.	Botanique.
Valenciennes.	Zoologie.
Robiquet.	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Gavarret.
Wurtz.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. H. Figuier.
Reveil.
Lutz.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA BONNE MÈRE ET A MON FRÈRE,

Gage certain d'affection et de reconnaissance.



AVANT-PROPOS.



Je m'occupais de recherches sur la teinture d'iode et j'avais déjà fait plusieurs expériences pour démontrer que, dans l'altération de cette teinture avec le temps, il se forme de l'acide iodhydrique, et que l'hydrogène de cet acide iodhydrique était fourni par l'eau de l'alcool et non par l'alcool lui-même. Le point capital de la question n'était pas de prouver l'existence de l'acide iodhydrique, car on le découvre sans peine dans une vieille teinture d'iode, mais bien de faire voir par lequel des deux véhicules de l'alcool ou de l'eau de l'alcool, l'hydrogène était fourni pour constituer avec l'iode de l'acide iodhydrique. Contrairement à l'opinion admise par tous les chimistes qui avaient traité ce sujet, je reconnaissais l'inaltérabilité de l'alcool en présence de l'iode, et je mettais sur le compte de l'eau, que renferme en plus ou moins grande quantité toute espèce d'alcool, l'hydrogène dont s'emparait l'iode pour passer à l'état d'acide. Toutes mes expériences marchaient donc dans ce sens, et j'étais de plus en plus convaincu de la véracité du fait que j'avançais, quand, voulant avoir des renseignements plus détaillés sur un article traduit de l'anglais que j'avais lu dans le *Journal de pharmacie*, année 1850, j'allai trouver M. Buignet, traducteur de l'article précité. Le bienveillant accueil avec lequel me reçut le secrétaire général de la Société de pharmacie me fit oublier la hardiesse dont j'avais usé dans cette circonstance. Après avoir entendu mes explications, M. Buignet me

montra un travail qui venait d'être publié sur la teinture d'iode et qui se trouvait inséré dans le *Journal de pharmacie* du mois de juin 1859.

Dans ce travail, l'auteur, M. Commaille, pharmacien aide-major à l'hôpital militaire français de Rome, arrive à des conclusions opposées aux miennes, c'est-à-dire que, selon lui, dans la décomposition de la teinture d'iode, les éléments de l'eau n'entrent pour rien dans la formation de l'acide iodhydrique. Une pareille assertion n'était pas de nature à me rassurer; ma confiance en mes expériences commençait à être fortement ébranlée en voyant des hommes plus compétents que moi émettre des idées contraires aux miennes, et je me repentais de ne pas avoir lu plus régulièrement les journaux de pharmacie; car si, dès le principe, j'avais eu connaissance de ce nouveau travail, il est probable que j'aurais reculé devant les difficultés de l'entreprise.

Mais alors il ne m'était guère possible de m'arrêter, j'avais déjà fait de nombreuses expériences, et puis, en relisant l'ouvrage de M. Commaille, j'aperçus un côté vulnérable par où je pouvais diriger mes attaques et battre en brèche les opinions émises par l'auteur. En effet, M. Commaille dit quelque part : « Je ne crois pas à la décomposition de l'eau, et M. Langlois, dans le travail que j'ai cité plus haut, n'admet la décomposition de ce liquide par l'iode qu'à la température à laquelle l'iodure bleu d'amidon se décolore. »

Et moi je dis que l'iode décompose l'eau à la température ordinaire et avec facilité à la chaleur de l'ébullition. C'est donc sur ce point surtout que rouleront les discussions qui vont suivre, et je demande pardon à l'avance à M. Commaille si, dans le courant de ces discussions, je l'attaque particulièrement. Le mobile qui m'y pousse n'est pas l'esprit de contradiction, mais la recherche de la vérité. C'est dans de telles conditions que je vais écrire cette thèse, faite sur un sujet difficile, qu'il est peut-être téméraire d'entreprendre à moi débutant dans la carrière pharmaceutique. Aussi je m'adresse à mes juges pour réclamer leur indulgence.

HISTOIRE DE L'IODE

ET

DE SES APPLICATIONS DANS LA PRATIQUE MÉDICALE.

Dans l'année 1811, Courtois, salpêtrier à Paris, en s'occupant d'extraire les soudes des varechs, avait remarqué un corps noir qui attaquait les bassines dans lesquelles il faisait ses opérations, et qui, lorsqu'on le chauffait, répandait à l'air des vapeurs violettes. Il ne douta pas que ce ne fût un nouveau corps; il en recueillit alors une certaine quantité et fit plusieurs expériences. Il le traita par l'ammoniaque et obtint un produit qui fulminait par le choc. N'ayant pas le temps de continuer ses expériences, il alla trouver son ami Clément, chimiste à Paris, et lui remit cette singulière substance, en lui exposant les résultats de ses investigations et le priant de continuer les recherches qu'il avait commencées.

Clément, probablement pour des motifs analogues à ceux qui avaient arrêté Courtois, ne s'occupa point d'abord de cette substance, mais il la conserva soigneusement, et ce n'est que dix-huit mois plus tard que son attention fut de nouveau attirée vers ce sujet. Le 23 novembre 1813, il communiqua à la première classe de l'Institut le résumé des travaux qu'il avait entrepris sur la substance découverte par Courtois; mais dans ses conclusions il ne la regardait pas comme un corps nouveau, et lui attri-

buait, dans ses combinaisons, les allures du corps connu à cette époque sous le nom d'*acide muriatique oxygéné*, et qu'on appelle aujourd'hui chlore.

C'était un premier pas fait. Gay-Lussac à son tour reprend la question, l'étudie avec l'habileté qui le caractérise, et, dans un rapport lu à la première classe de l'Institut, le 6 décembre 1813, il n'hésite pas à classer cette substance parmi les corps simples, et il lui donne le nom d'iode (ἰώδης, violet), à cause des vapeurs violettes qu'il laisse échapper quand on le chauffe.

Les choses en étaient là quand le fameux Davy, arrivant d'Angleterre, demanda à voir l'objet qui attirait l'attention des chimistes français. Ayant appris que Gay-Lussac continuait les recherches qu'il avait commencées, par esprit de déférence sans doute, il allait se contenter de voir sa curiosité satisfaite, ne voulant pas faire d'analyse parce qu'il avait confiance dans la sagacité de Gay-Lussac. Mais pressé par Ampère et d'autres chimistes français, il fit aussi ses expériences à lui, pensant que des recherches faites séparément ne pouvaient que hâter la solution de la question ; et, par une voie différente, il arriva aux mêmes résultats que Gay-Lussac. Comme il ne pouvait pas lire lui-même son rapport devant l'Académie des sciences, il le donna à lire au chevalier Cuvier, le 13 décembre. Gay-Lussac, poursuivant ses recherches avec une ardeur infatigable, fait un second rapport le 20 décembre de la même année pour confirmer ses expériences précédentes.

Plus de doute maintenant, on possédait un nouveau corps qui présentait des propriétés fort remarquables, puisqu'il répandait de belles vapeurs violettes lorsqu'on le chauffait, et qu'il produisait un composé très-fulminant avec l'ammoniaque. La découverte fut lancée parmi le monde savant, et le retentissement se fit sentir bientôt chez les nations étrangères. En Angleterre on en parla, mais on se permit des appréciations très-choquantes sur la conduite des chimistes français.

En effet, voici ce que l'on trouve sur un journal publié à cette époque en Angleterre par Nicholson et Tilloch : « Il paraît que l'iode a été découvert depuis deux ans ; mais tel est l'état déplorable de ceux qui cultivent les sciences en France, qu'on n'en avait rien publié jusqu'à l'arrivée de notre philosophe anglais dans ce pays. » C'est de Davy qu'on parle.

L'avertissement était sévère et peu juste, puisque, comme je l'ai dit plus haut, Clément et Gay-Lussac avaient parlé de l'iode avant que Davy s'en occupât. Que dut penser Gay-Lussac de la manière peu flatteuse dont on

traitait les hommes de science de son pays, lorsqu'il eut connaissance de cette publication? Le vérité est qu'il fut sensible à ces reproches, puisqu'il en fait la remarque lui-même dans les *Annales de chimie* (1) ; et bien certainement il fut froissé dans son amour propre de chimiste. Aussi environ six mois après, le 1er août 1814, comme pour donner un démenti à la calomnie anglaise, il publia son remarquable mémoire sur l'iode, chef-d'œuvre du genre. Dans ce travail il trace les caractères de ce corps, il établit sa classification entre le chlore et le soufre, sa pesanteur spécifique, son point de fusion, son point d'ébullition, sa solubilité dans l'eau, ses combinaisons avec l'oxygène, l'hydrogène, le phosphore, le soufre, le potassium, etc., etc., avec un talent si distingué, que l'on dut s'incliner devant une telle puissance d'observation et de précision.

L'élan était donné ; les chimistes de cette époque voulurent tour à tour explorer le terrain nouveau.

C'est l'illustre Vauquelin qui, sans consulter les travaux de Gay-Lussac, étudie le pouvoir chimique de l'iode, et met au jour une série de publications fort savantes, entre autres la réaction d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse en présence des acides.

Ce sont Colin et M. Gaultier de Claubry qui, pour compléter le mémoire de Gay-Lussac, étudient l'action de l'iode sur les matières organiques et les matières animales, et découvrent cette remarquable influence de l'iode sur l'amidon ; importante découverte, qui fut cause que plus tard on put déceler la présence de l'iode dans l'air atmosphérique et dans presque tous les produits de la nature (2) ; et cependant certains membres de la grande famille des chimistes portèrent l'oubli jusqu'à méconnaître les véritables auteurs de cette observation.

Les années 1813 et 1814 virent éclore tous ces grands travaux ; et à partir de ce moment pendant un espace de six ans, les productions scientifiques sur l'iode furent très-rares.

Les chimistes, du reste, avaient fait leur devoir ; à d'autres maintenant de tirer parti des ressources qui leur sont offertes.

---

(1) *Annales de chimie*, t. XCI.

(2) M. Chatin a fait de nombreuses et intéressantes recherches sur la diffusion générale de l'iode.

La médecine en premier lieu va trouver bientôt des médicaments héroïques dans les préparations de l'iode. Il existait en 1820 à Genève un médecin, profond observateur, qui depuis longtemps cherchait dans tous les dispensaires pharmaceutiques un remède contre cette disgracieuse maladie que l'on nomme le goître, et qui affectait nombre de personnes dans son pays. Mais n'ayant trouvé aucune formule qui remplît le but qu'il se proposait, il se fit à peu près ce raisonnement : Depuis des temps très-reculés, on emploie l'éponge calcinée, les fucus contre le goître, et parfois on en obtient de bons résultats; mais cette éponge, ces fucus contiennent de l'iode dans leurs éléments; essayons donc cette dernière substance qui est peut-être le principe curatif. Et voilà Coindet, c'est le nom du médecin, qui prescrit à ses goîtreux l'iode en nature. Sous l'influence de cet agent, les tumeurs énormes de ses malades disparaissent; il répète ses essais et obtient les résultats les plus satisfaisants. Il fait part alors de sa découverte aux différents corps médicaux ; on met son procédé à exécution, et le succès cherché répond à l'attente. A l'iode pur en solution succède l'emploi de l'iodure de potassium, et la guérison est encore plus sûre.

C'était bien peu si le pouvoir thérapeutique de l'iode se fût borné à la guérison de ce genre d'infirmité. Mais voici Lugol, médecin à l'hôpital Saint-Louis de Paris, qui combat avec l'iode une maladie bien autrement répandue et bien autrement terrible que le goître : je veux parler des scrofules. Les bains, les lotions à l'iode, l'administration intérieure de ce médicament sont autant de causes qui viennent modifier heureusement la diathèse des individus affectés de scrofules; et la grande majorité des malades, sous l'influence de cet agent thérapeutique, recouvrent une santé qu'aucune puissance humaine n'aurait pu leur procurer auparavant.

Remède précieux, dont l'action bienfaisante n'est pas encore épuisée. Une autre maladie, redoutable aussi, la syphilis, est arrêtée dans ses cruels ravages, et M. Ricord fait voir par l'expérience que l'iodure de potassium est le meilleur antisyphilitique dans les accidents dits tertiaires.

Après ces cas pathologiques efficacement combattus par les préparations iodiques, faut-il mentionner le spécifique ingénieux indiqué par un certain pharmacien pour contre-balancer la nature délétère de ce fléau inconnu dans son essence, et que l'on nomme choléra. C'était en 1854, pendant

que cette maladie épidémique décimait la population d'une partie des départements français, et quand chacun cherchait à conjurer ce fléau par tous les moyens imaginables, lui pharmacien proposait tout simplement de prendre un flacon bouché à l'émeri dans lequel on aurait mis un peu d'iode, et que l'on aurait constamment porté sur soi, en ayant soin de le déboucher et de le respirer de temps en temps. A coup sûr c'était un procédé, sinon infaillible, du moins hygiénique; car l'iode est un désinfectant presque aussi énergique que le chlore, et, de plus, il a sur ce dernier l'avantage d'être moins odorant et moins irritant.

Par ces faits, on voit que la médecine a retiré un parti immensément avantageux des préparations iodées. Restait la chirurgie qui ne pouvait se dispenser de faire des tentatives dans le même sens. Aussi voyons-nous bientôt M. Velpeau introduire les injections iodées dans sa pratique chirurgicale; et, en 1843, après avoir exposé ses recherches anatomiques, physiologiques et pathologiques sur les cavités closes naturelles ou artificielles, il arrive aux conclusions suivantes : « Il me paraît prouvé :

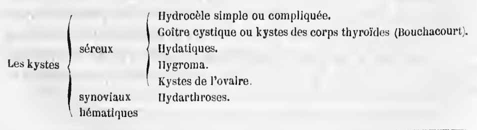
1° Que la teinture d'iode provoque, avec autant de certitude qu'aucun autre liquide, l'inflammation adhésive des cavités closes;

2° Que cette teinture expose moins que le vin à l'inflammation purulente;

3° Qu'elle favorise manifestement la résolution des engorgements simples qui compliquent les hydropisies;

4° Qu'infiltrée dans le tissu cellulaire, elle peut ne pas amener d'inflammations gangréneuses (1). »

A partir de ce moment, les injections iodées furent admises par presque tous les chirurgiens, et employées avec un résultat non douteux dans les cas pathologiques suivants :



Les kystes	séreux	Hydrocèle simple ou compliquée. Goître cystique ou kystes des corps thyroïdes (Bouchacourt). Hydatiques. Hygroma. Kystes de l'ovaire.
	synoviaux	Hydarthroses.
	hématiques	

(1) *Annales de la chirurgie*, t. VII, année 1843.

Les abcès froids ou chauds, aigus ou chroniques et avec ou sans carie.
Les fistules anales, lacrymales et autres, complètes ou incomplètes.
L'ascite (les docteurs Dieulafoy, Griffon, Leriche et Rul-Ogez).
L'empyème (Zuytgareus, *Journ. des conn. méd. prat.*, 1845).
Le bubon suppuré (Roux, *Arch. de méd.*, 1846; Marcuy, *Gaz. méd. de Strasbourg*, janvier 1847).
La grenouillette (Bouchacourt, Leriche).
Le *spina bifida* (Brainard, *Bull. de thérap.*, t. XXV, p. 476).
L'hématurie de la vessie (Van Wageninge, *Journ. des conn, médico-chir.*, 1843, p. 117).
La leucorrhée (*Ibid.*).
La blennorrhagie rebelle (*Ibid.*, Boinet, *Gaz méd.*, 1849, p. 597).

Dans ces trois dernières affections, c'est comme caustique, à la manière de l'azotate d'argent, qu'il faut considérer l'action de l'iode (1).

I

Puisque la teinture d'iode est un médicament d'une grande valeur, il est indispensable par conséquent de l'obtenir toujours bien préparée et toujours identique. Mais on arrive rarement à ce résultat. En suivant le procédé du Codex qui prescrit 380 grammes d'alcool à 86° pour 30 grammes d'iode, on a une bonne préparation quand on l'emploie immédiatement; mais si l'on attend seulement quelques jours avant d'en faire usage, on possède un médicament qui n'est plus le même et qui a déjà éprouvé une transformation dans ses éléments. En effet, si, par un procédé que j'indiquerai plus loin, on enlève l'iode de cette teinture, et si l'on fait réagir les réactifs sur le liquide restant, on trouve une certaine quantité d'acide iodhydrique. L'iode, avec le temps, en présence du liquide alcoolique, s'est changé en

---

(1) Cette liste a été prise dans l'excellent ouvrage de M. Dorvault, intitulé l'*Iodognosie*, page 208.

partie en acide iodhydrique, et si l'on conserve cette teinture plus longtemps, six mois, un an, par exemple, le changement dans les propriétés de cette teinture est si grand que la même teinture qui primitivement précipitait abondamment par l'eau, un an après ne présente plus du tout ce caractère.

C'est M. Guibourt qui remarqua le premier la décomposition opérée dans la teinture d'iode avec le temps et qui en fit l'observation en 1846 à l'Académie de médecine (1). Laissons parler le savant professeur de l'École de pharmacie : « Je suppose d'abord que la teinture d'iode soit récemment préparée, comme est celle que je présente à l'Académie, que j'ai obtenue, il y a trois jours, en dissolvant à froid une partie d'iode dans 12 parties d'alcool à 86° centésimaux. Si l'on mélange cette teinture avec le double de son poids d'eau, l'iode en sera précipité presque en totalité sous la forme de particules noirâtres faciles à séparer par le repos, et le liquide surnageant restera à peine coloré..... Supposons maintenant que la teinture d'iode ait quatre ou cinq mois de préparation, voici ce qui se sera passé dans cet intervalle de temps. Une partie de l'iode aura séparé de l'hydrogène de l'alcool pour former de l'acide iodhydrique, lequel s'unit à une partie d'iode et forme de l'acide iodhydrique ioduré qui ne précipite plus par l'eau. D'un autre côté, l'alcool aura probablement remplacé l'hydrogène perdu par de l'iode, formant ainsi un nouveau composé non précipitable par l'eau. Il en résulte que, lorsqu'on mêle cette teinture âgée de 4 ou 5 mois avec le double de son poids d'eau, il y a bien encore une précipitation d'iode, mais 4 ou 5 fois moins abondante qu'avec la teinture récente. La teinture surnageante, au contraire, sera beaucoup plus colorée, et il est indubitable que les effets de la mixture, employée claire ou trouble, seront différents de ceux obtenus avec la teinture nouvellement préparée. »

On le voit, c'est une chose avérée pour M. Guibourt que la teinture d'iode s'altère avec le temps et qu'il se forme de l'acide iodhydrique. Il en a pour preuve la non-précipitation de cette teinture par l'eau au bout d'un certain temps, parce qu'on sait, en effet, qu'un liquide renfermant de l'acide iodhydrique a la propriété de dissoudre l'iode. L'observation de M. Guibourt

---

(1) *Journal de pharmacie*, t. X, p. 113.

est donc juste sur ce point ; mais quand il avance que c'est l'alcool qui fournit l'hydrogène nécessaire pour former de l'acide, on ne voit plus les raisons qui lui font croire à cette réaction. Est-ce parce que l'alcool ($C^4H^6O^2$) renferme une quantité relativement très-grande d'hydrogène qu'on est en droit de lui soustraire une partie de cet hydrogène? Non assurément. Du reste, il est bon de le dire, M. Guibourt, en s'occupant de la teinture d'iode, n'avait pas pour but d'expliquer les réactions de l'iode sur l'alcool ; il lui suffisait de prouver l'altérabilité de cette teinture pour déclarer cette préparation mauvaise et pour en proposer une autre que l'on aurait faite extemporanément. Mais, comme la formule qu'il a donnée n'a pas été adoptée d'une manière générale, et que l'on continue à employer la teinture d'iode, l'opinion qu'il a émise au sujet de la décomposition de ce médicament s'est perpétuée et subsiste encore.

Après M. Guibourt vient M. Gopel, pharmacien en Angleterre, qui reprend la question et la traite avec plus de détails. Il admet comme son prédécesseur la décomposition de la teinture d'iode, la formation d'acide iodhydrique, et de plus la production d'une petite quantité d'éther iodhydrique. Il prouve d'une manière directe la présence de l'acide iodhydrique en enlevant l'iode restant de la teinture altérée au moyen de la tournure de cuivre, et avec le liquide incolore et acide qu'il obtient ainsi, il fait agir le nitrate d'argent qui donne un précipité jaune devenant gris par ébullition dans l'eau, le proto-nitrate de mercure qui donne un précipité jaune abondant, verdâtre. Ensuite en séparant par distillation le quart de ce liquide acide, il recueille un produit doué d'une odeur agréable et éthérée. Ainsi, pour cet expérimentateur l'existence de l'acide iodhydrique et de l'éther n'est pas douteuse, et quant au reste il donne les mêmes explications que M. Guibourt, c'est-à-dire que l'alcool fournit de l'hydrogène à l'iode pour former de l'acide iodhydrique. J'ai déjà dit que cette théorie n'est pas la mienne, et j'ajouterai que M. Gopel se sert d'un procédé peu rigoureux pour enlever l'iode de la teinture ; car s'il est vrai qu'en se servant de cuivre tout l'iode à l'état libre disparaît, il en reste cependant une quantité appréciable combinée au cuivre et dissoute dans la liqueur à l'état d'iodure de cuivre ; et bien que ce dernier composé soit peu soluble dans l'eau alcoolisée, il l'est cependant assez pour être accusé par l'azotate d'argent et le proto-nitrate de mercure. Mais comme les réactions d'un iodure soluble et de l'acide

iodhydrique sont les mêmes, l'un et l'autre étant en petite quantité ; là où il n'y a que de l'iodure de cuivre, on pourrait supposer la présence de l'acide iodhydrique si l'on ne faisait attention. Ce procédé pour enlever l'iode d'une solution alcoolique pèche donc sous le rapport de la précision.

Enfin, M. Commaille a fait paraître l'année dernière un petit travail sur la décomposition de la teinture d'iode (1). Ce pharmacien, à la suite d'expériences nombreuses, arrive aux conclusions suivantes :

« L'alcool absolu ou hydraté est décomposé par l'iode, qui s'empare de l'ydrogène pour former de l'acide iodhydrique ; l'eau de l'alcool hydraté n'entre pour rien dans la réaction, qui se passe aux dépens du corps ternaire ; l'oxygène mis en liberté doit brûler le carbone. Il n'y a pas production d'acide iodique.

« L'altération de la teinture d'iode, loin d'être rapide, est très-lente, et peut être rendue à peu près nulle en employant des flacons noirs. » De toutes ces conclusions je n'admets que celle relative à l'absence de l'acide iodique dans une teinture d'iode altérée. Pour toutes les autres j'exposerai les motifs qui me les font rejeter.

D'abord M. Commaille s'est servi, pour enlever l'iode des teintures, d'amidon délayé dans de l'eau distillée. C'est un bon procédé, mais il a l'inconvénient d'enlever difficilement l'iode d'une solution alcoolique, parce que l'alcool concentré a plus d'affinité pour l'iode que n'en a l'amidon ; cet inconvénient disparaît, il est vrai, en étendant la solution d'eau, mais il est des cas où l'on a besoin d'étendre la teinture d'eau le moins possible ; de plus l'iodure d'amidon qui se forme a la propriété d'enlever une partie de l'acide iodhydrique existant. En effet, je fis les expériences suivantes : ayant en ma possession de l'acide iodhydrique pur dissous dans l'eau, je versai une goutte de cet acide dans 20 grammes d'eau distillée et j'agitai avec un peu d'amidon, je filtrai et j'essayai la liqueur par les réactifs ordinaires de l'acide iodhydrique ; avec l'acide azotique azoteux et l'eau d'amidon, j'obtins une coloration bleue intense ; avec l'azotate d'argent un précipité jaune verdâtre insoluble dans l'ammoniaque ; avec le proto-nitrate de mercure un précipité vert jaunâtre ; en un mot j'eus toutes les réactions qui

(1) *Journal de pharmacie*, année 1859.

caractérisent l'acide iodhydrique avec une intensité égale à celle offerte par une solution identique à la première, mais dans laquelle je n'avais pas ajouté d'amidon.

En second lieu je recommençai la première expérience en mettant une goutte d'acide iodhydrique dans 20 grammes d'eau et en ajoutant en plus 10 gouttes d'une teinture d'iode récente, de manière à avoir de l'iode libre en dissolution, puis j'agitai avec de l'amidon ; la liqueur devint bleue intense. Il s'était formé alors de l'iodure d'amidon; je filtrai, et la liqueur passant incolore fut soumise à l'action des réactifs. Mais cette fois je n'obtins plus les précipités que j'avais obtenus dans la première expérience. L'acide iodhydrique avait disparu, pour se combiner probablement à l'iodure d'amidon et former un composé insoluble et retenu sur le filtre.

On voit par là que ce mode opératoire, qui consiste à employer l'amidon dilué pour enlever l'iode libre d'une teinture, ne présente pas l'exactitude nécessaire dans des cas où il nous faudra rechercher quelquefois des traces d'acide iodhydrique. Ce premier défaut dans la manière d'opérer va nous permettre d'expliquer pourquoi M. Commaille a trouvé que la teinture d'iode du Codex préparée depuis six mois n'avait perdu qu'un vingt-huitième de son iode, tandis que M. Gopel, dont nous avons parlé précédemment, ayant opéré à peu près dans les mêmes circonstances, a trouvé une perte d'un neuvième. C'est donc une différence très-grande qu'il est facile de comprendre, puisque M. Commaille, dosant l'acide iodhydrique à l'état d'iodure d'argent, ne précipitait que l'acide dissout, sans faire attention qu'une partie appréciable restait sur le filtre retenu par l'iodure d'amidon.

Mais alors aussi avec ce procédé quelle valeur peut avoir l'expérience faite par le pharmacien militaire dans le but de rechercher si l'iode décompose l'eau à la température ordinaire? Il établit les conclusions suivantes :

« De l'eau iodurée exposée à la lumière pendant 9 jours, ne donne pas de réaction sensible ni avec l'amidon et l'acide nitrique, ni avec l'amidon et l'acide sulfureux, même en ajoutant l'ammoniaque et concentrant la liqueur.

« La même solution, 24 jours après la préparation. Résultat nul. »

Si M. Commaille s'est servi d'amidon pour enlever l'iode de la solution iodurée, il ne pouvait déceler la petite quantité d'acide iodhydrique qui avait dû se former, car cet acide était retenu par l'iodure d'amidon resté

sur le filtre. C'est ainsi qu'il a avancé avec confiance que l'iode ne décomposait pas l'eau, puisqu'il n'avait pas trouvé d'acide iodhydrique.

Et cependant si M. Commaille avait eu présent à l'esprit ce fait rapporté par Gay-Lussac dans les *Annales de chimie* (1), où ce dernier chimiste dit qu'Ampère, ayant conservé de l'eau iodée, avait vu sa couleur jaune disparaître au bout de plusieurs mois, et que cette eau décolorée lui ayant été remise pour qu'il en fît l'analyse, il avait trouvé qu'elle renfermait de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique, M. Commaille assurément aurait hésité à se prononcer si catégoriquement et aurait cherché à savoir lequel des deux, de lui ou de Gay-Lussac, avait raison.

De plus, M. Commaille cite un travail de M. Langlois sur l'iodure d'amidon (2); mais M. Langlois, dans ce travail, base essentiellement ses observations sur la décomposition de l'eau à une température, il est vrai, où l'iodure d'amidon se décolore. Et de ce que l'iode décompose l'eau à cette température, qui varie de 80° à 90°, pourquoi fixer là les limites de son pouvoir décomposant et ne pas reconnaître avec Gay-Lussac qu'il agit sur l'eau à la température ordinaire?

C'est là notre opinion à nous; nous admettons que l'iode décompose l'eau à la température ordinaire, et très-facilement à la chaleur de l'ébullition. Pour le prouver, nous avons fait de l'eau iodée que nous avons exposée dans un verre ordinaire à la lumière diffuse, à la température ordinaire; et, au bout de 5 jours nous constations la présence de l'acide iodhydrique dans cette eau.

Ensuite, nous avons introduit 10 grammes d'eau iodée dans un tube-éprouvette; nous avons fait bouillir à la lampe à alcool, et au bout de cinq minutes la couleur jaune rougeâtre de l'eau iodée avait complétement disparu, et l'on constatait facilement la formation d'acide iodhydrique.

---

(1) *Annales de chimie*, t. XCI, p. 155.

(2) *Journal de pharmacie*, t. XXII, p. 576, année 1833.

II

Avant d'aller plus loin, comme nous aurons besoin, dans la suite de ces discussions, de répéter souvent les mêmes expressions, nous donnerons la liste des réactifs que nous emploierons.

Nous nous servirons :

1° D'eau d'amidon, qui est une liqueur faite avec 500 grammes d'eau distillée et 0gr,50 d'amidon que l'on fait bouillir pendant quelques instants;

2° D'acide azotique azoteux;

3° D'acide sulfurique dépouillé entièrement d'acide sulfureux et de produits azoteux;

4° D'une solution d'iodure de potassium exempt d'iodate de potasse, et faite dans les proportions de 20 grammes d'eau distillée pour 1 gramme d'iodure;

5° De feuilles d'argent pour enlever l'iode des liqueurs iodées;

6° D'une solution alcoolique d'iode renfermant 3 grammes d'iode pour 38 grammes d'alcool à 95° que nous préparerons en petite quantité chaque fois que nous en aurons besoin;

7° D'une solution d'azotate d'argent renfermant 1 gramme d'azotate d'argent pour 20 grammes d'eau distillée;

8° Nous ferons de l'eau iodée en ajoutant jusqu'à saturation dans l'eau distillée goutte par goutte de la solution alcolique d'iode n° 6; nous employons ce procédé, parce que nous avons reconnu que l'eau iodée se comporte de la même manière, qu'elle soit faite directement avec de l'iode ou bien avec de la teinture d'iode récemment préparée, et que cette dernière manière a sur la première l'avantage de donner immédiatement une solution aqueuse d'iode;

9° Toutes les fois que nous voudrons constater la présence de l'iode libre dans une liqueur, nous emploierons l'eau d'amidon, qui donne alors une coloration bleue caractéristique.

Voici maintenant les réactions de l'acide iodhydrique.

Avec l'eau d'amidon et l'acide azotique azoteux, coloration bleue; même réaction avec le chlore.

Avec l'azote d'argent, précipité jaune paille d'iodure d'argent insoluble dans l'ammoniaque.

Avec le nitrate mercureux, précipité vert jaunâtre d'iodure mercureux.

Avec le chlorure platinique, précipité noir d'iodure de palladium.

Avec le bichlorure de mercure, un précipité jaune de biiodure de mercure; il devient bientôt rouge et se dissout dans un excès d'iodure de potassium.

Avec les sels de plomb, un beau précipité jaune.

L'acide iodique en dissolution donne avec l'acide sulfureux un précipité d'iode, dont la présence est facilement reconnue avec l'eau d'amidon.

Avec l'azotate d'argent, un précipité blanc d'azotate d'argent soluble dans l'ammoniaque.

Lorsque le précipité d'iodate d'argent a été dissous dans l'ammoniaque, si l'on verse de l'acide sulfureux dans la liqueur, le précipité reparaît, mais à l'état d'iodure d'argent.

L'acide iodique en présence de l'acide iodhydrique ne peut exister; ces deux acides se détruisent pour former de l'eau et déposer de l'iode. Cependant, lorsqu'ils se trouvent en faible quantité, ils restent en présence sans se décomposer; mais alors si l'on verse une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique dans la liqueur et un peu d'eau d'amidon, immédiatement il y a de l'iode mis à nu et coloration en bleu par l'amidon.

III

SENSIBILITÉ PRODIGIEUSE DE L'ACIDE IODIQUE.

Nous allons insister sur cette dernière réaction d'un mélange d'acide iodique et d'acide iodhydrique au contact de l'acide sulfurique, et exposer des détails fort curieux et nouveaux à ce sujet.

En 1814, Vauquelin, étudiant l'action des acides sur une solution renfermant de l'iodure de potassium et de l'iodate de potasse, dit (1) :

« Lorsqu'on ajoute au mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse de l'acide muriatique, l'hydrogène de ce dernier s'unit à l'oxygène de la potasse et de l'acide iodique, de manière qu'il se forme du muriate de potasse et qu'il se dépose de l'iode. Si c'est l'acide sulfurique que l'on ajoute au mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse, l'oxygène contenu dans une portion de la potasse et dans l'acide iodique se reporte sur la totalité du potassium pour former la potasse ordinaire qui s'unit à l'acide sulfurique, et l'iode se dépose. Mais si l'on met de l'acide sulfurique sur de l'iodure de potassium seul, l'eau alors se décompose, et il se forme du sulfate de potasse et de l'acide iodhydrique. Si l'on emploie de l'acide sulfurique concentré et qu'on en mette en excès, l'eau et l'acide sont décomposés en même temps ; il se forme du sulfate de potasse, de l'hydrogène sulfuré, et l'iode se dépose.

« L'acide sulfurique concentré ne produit rien de semblable sur l'iodate de potasse ; il y a probablement décomposition et séparation d'acide iodique, mais le mélange ne change pas de couleur et il n'y a point séparation d'iode. »

Ainsi, d'après Vauquelin, un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse serait décomposé par l'acide sulfurique, tandis que cet acide dilué est sans action apparente sur chacune de ces substances. J'appelle

(1) *Annales de chimie*, t. XC, p. 240.

l'attention sur ce dernier fait, parce que plus tard la généralité des chimistes ont admis que l'acide sulfurique dilué précipitait l'iode de l'iodure de potassium, et l'ont même indiqué comme réactif de ce dernier. Oui, l'iode est précipité quand l'acide sulfurique est concentré, mais nullement quand l'acide sulfurique est étendu. Et si presque toujours on obtient une coloration bleue en versant quelques gouttes d'acide sulfurique dans une solution étendue d'iodure de potassium amidonnée, cela est dû à ce que l'acide sulfurique n'est pas pur et renferme des gaz nitreux, ou bien à ce que l'iodure de potassium contient de l'iodate de potasse.

Toutes les fois que l'on se servira d'acide sulfurique privé de gaz nitreux, on pourra faire agir cet acide dilué sur l'iodure de potassium exempt d'iodate de potasse, sans crainte de voir l'iodure abandonner son iode sous cette influence.

Pour donner des preuves à l'appui de ce que j'avance, je vais parler des expériences qui suivent :

1° Je pris 10 centimètres d'eau distillée que j'introduisis dans un tube fermé par un bout, j'ajoutai 40 gouttes d'acide sulfurique pur à 66°; le mélange s'étant un peu échauffé, je le laissai refroidir; après j'y mis l'eau d'amidon, et y laissant tomber une goutte de notre solution d'iodure de potassium du n° 4, je fis le mélange en fermant le tube avec le pouce et renversant plusieurs fois. Aucune coloration bleue n'apparut; ce n'est qu'au bout d'une heure qu'une légère teinte rose se fit remarquer : alors seulement la coloration rose se fonça de plus en plus, mais lentement, en devenant bleue. Voici ce qui s'était passé : l'acide sulfurique avait décomposé l'iodure de potassium, il s'était formé du sulfate de potasse et de l'acide iodhydrique; ce dernier se trouvant en présence d'acide sulfurique étendu ne fut pas décomposé immédiatement, parce que dans cet état l'acide sulfurique n'a aucune action sur lui, et si, après une heure, une légère teinte rose apparaissait, c'est que l'acide iodhydrique, qui se décompose seul à la température ordinaire, éprouvait ce phénomène plus facilement en présence d'un acide et laissait son iode libre, mais en bien petite quantité, puisque l'amidon ne prenait qu'une teinte peu sensible.

2° On sait que l'acide azotique azoteux décompose immédiatement l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté, et ce dernier est facilement accusé, même quand il se trouve en petite quantité, par la coloration bleue

plus ou moins intense qu'il prend en présence d'une solution d'amidon. Pour vérifier jusqu'à quel degré de sensibilité l'acide azotique azoteux est porté par la présence de l'acide sulfurique pour décomposer une solution d'iodure de potassium, je fis des dilutions successives avec l'acide sulfurique précédent et une goutte d'acide azotique azoteux, jusqu'à ce que ce dernier ne fût plus représenté que par un 120 millième, et cependant avec cette faible proportion, j'obtiens immédiatement la couleur rose qui ne se faisait sentir qu'une heure après dans la première expérience, le mode opératoire étant le même dans les deux cas. Cette coloration instantanée était donc bien due à la minime quantité d'acide azotique azoteux que renfermait l'acide sulfurique et non à l'acide sulfurique lui-même. Par là, on voit que ce procédé pourrait servir dans certains cas pour déceler des traces de produits azoteux dans l'acide sulfurique, et en même temps nous nous expliquons pourquoi l'acide sulfurique colore presque toujours l'iodure de potassium; c'est que cet acide est rarement pur dans le commerce, et qu'il contient le plus souvent une certaine quantité de gaz rutilants.

La seconde cause qui peut faire croire encore que l'acide sulfurique met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, c'est que souvent l'iodure de potassium est mélangé d'iodate de potasse, et qu'alors, d'après la théorie de Vauquelin (page 20), si l'on verse de l'acide sulfurique dans cet iodure, on obtient un précipité d'iode, et dans ce cas on attribue à l'acide sulfurique un pouvoir décomposant qui n'est dû qu'à l'iodate de potasse.

Ainsi, une fois pour toutes, l'acide sulfurique pur et dilué n'agit sur l'iodure de potassium qu'en formant du sulfate de potasse et de l'acide iodhydrique sans précipitation d'iode si toutefois l'iodure est dépourvu totalement d'iodate; en effet,

$$KI + SO^3,HO = SO^3,KO + HI.$$

Si nous avons multiplié les détails au sujet de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique, c'est que nous avons besoin de bien établir la réaction mutuelle de ces deux composés, et leurs états de pureté plus ou moins grands sous lesquels ils se présentent entre les mains des expérimentateurs, pour soutenir avec assurance une proposition nouvelle que nous allons énoncer : — c'est la sensibilité vraiment fabuleuse de l'acide iodique. Cette

sensibilité entrevue pour la première fois par Vauquelin, rappelée par Liebig (1), n'a jamais été examinée ni mesurée par aucun chimiste que je sache. Cette sensibilité extrême peut aller jusqu'à *un deux-cent-millionième!* c'est-à-dire que 1 gramme d'acide iodique dissous dans 200,000 litres d'eau n'échapperait pas au pouvoir dénonciateur de la chimie; immédiatement dans un pareil liquide l'iode peut être mis en évidence.

Voici comment on y arrive: si l'on a une solution d'acide iodique très-étendue, que l'on verse, dans 10 grammes par exemple de cette solution, de l'eau d'amidon et une goutte de la solution d'iodure de potassium que nous avons adoptée, aucun phénomène ne se manifeste; mais si à cette dernière liqueur on ajoute une goutte seulement d'acide sulfurique pur, instantanément on produit une coloration bleue qui varie d'intensité suivant la quantité d'acide iodique.

Que s'est-il donc passé au contact de ces différents corps? On peut admettre que l'acide sulfurique a décomposé l'iodure de potassium pour former du sulfate de potasse et de l'acide iodhydrique, et que ce dernier, se trouvant à l'état naissant, s'est porté sur l'acide iodique pour le décomposer et former de l'eau en mettant de l'iode en liberté :

$$5KI + 5SO^3, HO = 5SO^3, KO + 5HI.$$
$$5HI + IO^5 = 5HO + 6I.$$

Ces 6 équivalents d'iode se trouvant en présence de l'amidon, produisent immédiatement une coloration bleue.

Le résultat auquel on arrive paraît surprenant au premier abord, on a peine à comprendre comment une quantité aussi faible d'acide iodique peut être décelée; et quand on pense que le maximum de sensibilité des réactifs ordinaires de l'iode n'atteint qu'un quatre-millionième, le doute augmente de plus en plus. Mais on revient bientôt de son étonnement, si l'on examine avec attention les procédés employés pour la recherche de l'iode dans une liqueur.

En effet comment s'y prend-on? Je suppose, par exemple, que l'on veuille rechercher l'existence de l'iode dans une eau; pour cela, on commence

(1) *Annales de chimie*, t. XLVII, p. 193, année 1856.

par introduire dans plusieurs litres d'eau à analyser une petite quantité de potasse pure; on concentre par l'évaporation de manière à faire passer l'iode, s'il existe, à l'état d'iodure de potassium, et quand on suppose que la liqueur est assez concentrée, on ajoute quelques gouttes d'eau d'amidon et l'on y verse un peu de chlore ou d'acide azotique azoteux; s'il y a de l'iode, il est mis en liberté, et en présence de l'amidon il produit une coloration bleue. Ce procédé est certainement excellent quand la quantité d'iode est au-dessus d'un quatre millionième; mais il faut avoir soin de ne pas verser un excès de chlore ou d'acide azotique azoteux, parce qu'alors une partie de l'iode mis en liberté est détruit par ces réactifs et forme avec eux de nouveaux composés qui n'agissent pas sur l'amidon. Et dans la pratique on arrive rarement à mettre juste la quantité nécessaire de chlore ou d'acide, et toujours une partie de l'iode mis à nu est transformée par ces agents réducteurs et n'agit pas sur l'amidon ; c'est pourquoi ce procédé ne présente pas le degré de perfectibilité qu'il pourrait atteindre.

Dans le cas qui nous occupe, au contraire, tout l'iode mis en liberté agit sur l'amidon sans perte aucune, puisqu'il n'existe pas dans la liqueur de corps capable de le détruire au moment où il prend naissauce. De plus cette quantité d'iode devient six fois plus grande, parce qu'en même temps qu'un équivalent d'iode de l'acide iodique devient libre, 5 équivalents d'iode de l'iodure de potassium sont mis à nu. Cette multiplication de l'iode nous explique pourquoi ce procédé est si sensible.

Une pareille interprétation théorique demandait à être justifiée par l'expérience ; c'est ce que nous avons fait de la manière suivante :

Je pesai sur une balance de précision exactement 20 centigrammes d'acide iodique ; je fis dissoudre ces $0^{gr},20$ dans 20 grammes d'eau distillée, et au moyen d'une burette graduée, je comptai combien les 20 grammes d'eau renfermaient de gouttes, je trouvai ainsi 340 gouttes qui représentaient à peu près 20 centimètres cubes. Je pris ensuite une goutte de cette dissolution, elle contenait alors la 340e partie de 20 centigrammes ou $0^{gr}.0005882$. Je la diluai dans 339 autres gouttes d'eau distillée ; à ce moment une goutte de cette nouvelle liqueur ne contenait plus que la 340e partie de $0^{gr},0005882$ d'acide iodique, ou

$$\frac{0,0005882}{340} = 0,00000173.$$

Je pris en troisième lieu 1 partie de cette dernière solution et je l'étendis de 9 fois son volume d'eau ; j'eus ainsi une troisième dilution 10 fois plus étendue, ou

$$\frac{0,00000173}{10} = 0,000000173.$$

4° Je pris une partie de cette troisième dilution et je l'étendis encore de 9 fois son volume d'eau ; j'obtins une solution 10 fois plus diluée, ou

$$\frac{0,000000173}{10} = 0,0000000173.$$

Il est bien entendu qu'après chaque dilution j'essayais, par le procédé que j'ai indiqué, si la liqueur se colorait en bleu.

Avec la quatrième dilution qui renfermait 0,0000000173, ou pour réduire à l'unité,

$$\frac{173}{10000000000} = \frac{1}{57800000},$$

j'obtins immédiatement une coloration bleue prononcée ; j'opérais en prenant à peu près 5 centimètres cubes de la solution, y versant quelques gouttes d'eau d'amidon, une goutte de la solution d'iodure de potassium et une goutte d'acide sulfurique. La coloration bleue m'annonçait que la dilution était susceptible d'être affaibli encore, et cependant elle ne contenait déjà plus qu'un 57 millionième d'acide. J'ajoutai alors à une partie de cette quatrième dilution 3 fois autant d'eau, puis 4 fois, puis 5 fois, puis 8 fois ; arrivé à ce dernier point la coloration n'était plus qu'un peu rosée par les réactifs, mais cependant encore appréciable pour un œil habitué. La solution alors ne contenait plus qu'un 460 millionième d'acide iodique. En s'arrêtant à un 200 millionième, on peut facilement distinguer que la teinte rose violette qui se produit dans ce cas appartient à la réaction de l'iode.

Pour bien m'assurer que je ne m'abusais pas dans mes résultats, je recommençai plusieurs fois ces expériences, en y apportant le plus grand soin, et toujours j'aboutissais au nombre 200,000,000 avec une nuance qui variait peu.

Nous voilà donc en possession d'un procédé parfait sous le rapport de la sensibilité, et il nous servira dans un instant pour prouver que la teinture d'iode altérée ne renferme pas trace d'acide iodique. Nous négligerons le procédé de Gay-Lussac, qui consiste à traiter la liqueur dans laquelle on soupçonne l'existence de l'acide iodique par l'acide sulfureux et l'eau d'amidon. Quand on a une quantité assez grande d'acide iodique à découvrir, ce procédé est bon, mais il est impuissant devant une dilution du genre de celle dont nous venons de parler; car si d'un côté l'acide sulfureux réduit l'acide iodique et met l'iode en liberté, d'un autre côté ce même acide sulfureux a la propriété de transformer l'iode en acide iodhydrique avec la plus grande facilité, et dès lors plus de réactions possibles avec l'amidon.

Une chose remarquable, c'est que si l'on remplace dans les expériences précédentes l'iodure de potassium par une quantité équivalente d'acide iodhydrique, les réactions sont les mêmes. Ainsi, ayant préparé une solution d'acide iodique au deux-cent-millionième, j'ajoutai à cette solution d'acide iodique quelques gouttes d'eau d'amidon, puis une goutte d'acide iodhydrique et une goutte d'acide sulfurique affaibli; aussitôt une nuance rosée apparut dans la liqueur exactement semblable à celle produite avec l'iodure de potassium. Mais si dans le procédé à l'iodure on peut expliquer les réactions qui se passent, il n'en est plus de même ici; en effet, comment comprendre qu'une goutte d'acide sulfurique versée dans 10 grammes d'eau puisse déterminer la décomposition de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique? Je n'ai pas trouvé d'explication satisfaisante pour ce phénomène, je me contente de le constater, certain que quelqu'un plus habile trouvera moyen d'élucider la question. Cependant je signalerai le fait bizarre que voici : dans les expériences précitées, nous avons toujours eu soin de mettre l'iodure de potassium en proportion beaucoup plus considérable que l'acide iodique; mais si, au lieu de cela, on met l'acide iodique en grand excès par rapport à l'iodure de potassium, les réactions ne sont plus les mêmes, la sensibilité diminue extraordinairement, et la coloration peut ne pas avoir lieu si la dose d'acide sulfurique est suffisante. Ne pourrait-on pas supposer que l'acide sulfurique a une action spéciale sur l'acide iodique? Ce que j'ait dit précédemment au sujet de la sensibilité de l'acide iodique, je le répéterai pour les iodates en général, en ayant égard toutefois à la différence des équivalents.

IV

L'IODE DÉCOMPOSE L'EAU.

Après cette longue digression que nous avons recherchée et qui, du reste, se rattache à notre sujet, reprenons la question où nous l'avons laissée.

J'ai fait voir que pour enlever l'iode libre de ses solutions, ni la tournure de cuivre ni l'amidon n'étaient propres à fonctionner avec assez d'exactitude; en effet, la tournure de cuivre forme avec l'iode un iodure qui est un peu soluble, et l'amidon uni à l'iode a la propriété d'absorber l'acide iodhydrique. Il faut donc trouver une substance qui soit à l'abri de ces reproches autant que possible; cette substance est l'argent en feuilles ; en effet uni à l'iode, il forme de l'iodure d'argent tout à fait insoluble, il n'est pas attaqué par l'acide iodhydrique faible, de plus, en 10 minutes on peut décolorer une solution alcoolique d'iode assez concentrée ; cependant l'iodure d'argent a, comme l'iodure d'amidon, mais à un degré moins élevé, la propriété de retenir un peu d'acide iodhydrique. Comme nous sommes avertis, nous tiendrons compte de cet inconvénient, et puis la quantité d'acide iodhydrique retenue est si faible qu'on pourra la négliger dans beaucoup de cas. Ces préliminaires achevés, faisons connaître nos propositions; je dis :

1° Que l'iode dissous dans l'eau décompose ce liquide, s'empare de l'hydrogène et possède une affinité presque nulle pour l'oxygène qui prend naissance ;

2° Qu'à la température de l'ébullition, l'iode décompose l'eau beaucoup plus facilement qu'à la température ordinaire. Il se forme de l'acide iodique;

3° Que la teinture d'iode du Codex est une préparation officinale qui ne se conserve pas ; au bout d'un certain temps, on y trouve de l'acide iodhydrique; les autres produits de décomposition probables sont l'éther acétique, l'aldéhyde et l'éther iodhydrique;

4° Que l'acide iodhydrique se forme avec l'hydrogène de l'eau de l'alcool et avec l'iode. Il n'y a pas production d'acide iodique.

Pour savoir si l'iode décompose l'eau, je fais de l'eau iodée que je mets

dans des vases de différentes formes, dans des verres évasés, dans de petites bouteilles, et je les abandonne à l'air; au bout de quatre jours je remarque que la couleur de l'eau iodée, jaune rougeâtre au commencement, a complétement disparu dans le verre; le lendemain, c'est-à-dire cinq jours après la préparation, je l'essaye avec l'eau d'amidon et je n'obtiens aucune coloration bleue, l'iode à l'état libre a donc disparu entièrement, une grande partie s'est volatilisée et une petite quantité s'est combinée à l'hydrogène de l'eau pour former de l'acide iodhydrique; car si l'on verse dans la liqueur un peu d'eau d'amidon et une goutte d'acide azotique fumant, on obtient une coloration bleuâtre sensible. L'eau introduite dans les bouteilles a sensiblement perdu de sa couleur au bout de cinq jours; ce n'est que huit jours plus tard que la couleur a totalement disparu; en l'essayant par les réactifs, on trouve qu'elle renferme de l'acide iodhydrique en plus grande quantité déjà. Ensuite je fais de nouvelle eau iodée, mais cette fois j'ajoute une quantité d'iode excédante qui, ne pouvant plus se dissoudre dans l'eau, se précipite à l'état pulvérulent au bas du liquide; je la place dans les vases déjà décrits et je la laisse exposée à l'air à la température ordinaire. Les mêmes phénomènes que précédemment se reproduisent, mais plus lentement, et au bout d'un laps de temps double la majeure partie de l'iode s'est volatilisée ; je reconnais la présence de l'acide iodhydrique qui est en plus grande abondance; la teinte est d'un bleu foncé avec l'eau d'amidon et l'acide azotique fumant; j'obtiens cette fois un léger précipité vert jaunâtre avec le nitrate mercureux et un louche jaune verdâtre avec l'azotate d'argent; l'absence de l'acide iodique est complète, car la moindre trace de ce dernier serait décelée au moyen de l'acide sulfurique et de l'eau d'amidon.

Reconnaissant que l'iode décompose l'eau à la température ordinaire, mais à la longue, j'expérimente à la chaleur de l'ébullition. Pour cela, j'introduits : 1° 10 centimètres cubes d'eau distillée et trois gouttes de teinture récente dans un tube-éprouvette, l'eau est alors saturée d'iode; je chauffe à la lampe à l'alcool, après cinq minutes d'ébullition lente la couleur a totalement disparu et l'iode s'est volatilisé en grande partie ; j'essaye la liqueur et je constate la présence de l'acide iodhydrique avec l'acide azotique fumant et l'eau d'amidon qui me donnent une coloration bleue; avec le protonitrate de mercure un louche gris jaunâtre, avec l'azotate d'argent une légère nuance jaune. Pour savoir si elle renferme de l'acide iodique, j'y

verse une goutte d'acide sulfurique, et une nuance bleuâtre se fait apercevoir, preuve certaine qu'il y a de l'acide iodique formé.

2° Je fais ensuite une expérience comparative avec de l'alcool à 50°. J'agis comme précédemment, c'est-à-dire que je prends 10 centimètres cubes d'alcool à 50° et j'y verse trois gouttes de teinture d'iode récente; je fais bouillir dans un tube avec la lampe, et ici déjà, pour que la coloration rougeâtre disparaisse, il faut chauffer pendant dix minutes. Après ce temps l'iode libre n'existe plus, la majeure partie s'est volatilisée, et une petite quantité a décomposé le liquide pour former de l'acide iodhydrique que l'on retrouve avec les réactifs usités. Il n'y a pas trace d'acide iodique.

3° Je prends 10 centimètres cubes d'alcool à 82°, j'ajoute trois gouttes de teinture et je fais chauffer. Après dix minutes d'ébullition le liquide est encore jaune; je m'arrête là cependant, et, prenant une feuille d'argent, j'enlève l'iode excédant, j'essaye le liquide filtré et je trouve qu'il renferme de l'acide iodhydrique, mais en quantité sensiblement moindre que dans les cas précédents.

4° Je prends 10 centimètres cubes d'alcool à 95° que j'additionne de trois gouttes de teinture, et je chauffe dix minutes à l'ébullition; cette fois le liquide, au lieu de se décolorer, prend une couleur rouge plus foncée. Cela se conçoit, puisque l'alcool dans ce cas étant concentré se volatilise en proportion relativement plus grande que l'iode qui reste alors en grande partie dans le liquide. J'enlève l'iode restant avec une feuille et demie d'argent et je recherche l'acide iodhydrique, mais inutilement, ni l'acide azotique fumant et l'eau d'amidon, ni le nitrate d'argent n'accuse la présence de l'acide iodhydrique. Ici je ferai remarquer que le nitrate mercureux ne peut pas être employé comme réactif, puisqu'il précipite en blanc au contact de l'alcool concentré; ensuite je suis obligé d'étendre le liquide alcoolique de deux fois son volume d'eau pour faire agir l'acide azotique et l'eau d'amidon; mais en tenant compte de ces différences et en ramenant tous les liquides soumis à l'expérience dans les mêmes conditions, on reconnaît que l'iode n'a point formé d'acide iodhydrique avec l'alcool à 95°, tandis que dans les autres liquides on constate sa présence. Avec l'alcool absolu, les résultats sont les mêmes qu'avec l'alcool à 95°.

Voilà, certes, déjà des expériences qui prouvent qu'à la température de l'ébullition, plus l'alcool est concentré, moins il forme d'acide iodhydrique

avec l'iode. Mais on peut m'objecter qu'en faisant chauffer des liquides qui ne sont pas identiques, et qui possèdent un point d'ébullition très différent, puisque l'eau bout à 100° et que l'alcool à 95° bout vers 80°, la chaleur dans ce cas est la cause principale de la formation d'acide iodhydrique.

Il est vrai que la chaleur a une grande influence dans ces décompositions, puisqu'elle détermine immédiatement la formation d'acide iodhydrique avec l'eau, et il est nécessaire d'en tenir compte. Alors, pour rendre les expériences en tout point comparables entre elles, j'ai recours au procédé suivant :

Je prends cinq petits tubes fermés par un bout, je mets :

Dans le 1er	10 centimètres cubes d'eau distillée		
2me	*Id.*	Alcool à	50°
3me	*Id.*	*Id.*	82°
4me	*Id.*	*Id.*	95°
5me	*Id.*	*Id.*	100°

Dans chacun de ces tubes j'ajoute 2 gouttes de teinture d'iode récente qui donne à tous ces liquides une teinte rougeâtre, et j'effile à la lampe d'émailleur les 2 tubes qui contiennent de l'alcool à 95° et à 100°, afin que l'évaporation se fasse plus lentement, attendu que ces 2 liquides sont plus volatils que les autres.

Je place ces cinq tubes dans un bain-marie que j'entretiens à une température de 70° à 75° pendant 5 heures. Au bout de ce temps, je remarque que l'eau distillée a presque entièrement perdu sa couleur, que l'alcool à 50° n'a plus la teinte aussi foncée qu'au commencement, que l'alcool à 82° n'a presque pas changé de couleur, et que l'alcool à 95° et celui à 100° ont conservé leur couleur primitive. Je dépouille tous ces liquides de l'iode libre qu'ils contiennent, et je les soumets aux réactifs usités. Le premier offre une légère odeur d'ail, le deuxième et le troisième une légère odeur éthérée; les quatrièmes et cinquièmes l'odeur de l'alcool.

Avec l'eau d'amidon et l'acide azotique fumant, le liquide étant étendu de deux fois son volume d'eau.	1er coloration bleuâtre. 2me belle coloration violette. 3me rose violette. 4me rosée à peine sensible. 5me rien.

Avec acide sulfurique et eau d'amidon, le liquide étendu de deux fois son volume d'eau.	1er	légère teinte rose. — Acide iodique.
	2me, 3me, 4me, 5me	Rien. — Ce qui prouve qu'il n'y avait point d'acide iodique formé.
Avec azotate d'argent.	1er	léger louche jaunâtre.
	2me	louche jaune verdâtre très-apparent.
	3me	comme le n° 1.
	4me	rien.
	5me	rien.

Le n° 2 présentait au papier de tournesol une légère acidité. Par ce tableau, on voit que les trois premiers liquides ont fourni de l'acide iodhydrique, le quatrième en a donné un peu, et le cinquième n'a rien donné ; que l'acide iodique manque, exception faite pour le n° 1 ; que le deuxième décèle par les réactifs la plus grande quantité d'acide iodhydrique. Ce dernier fait semble infirmer la proposition que nous avons énoncée, à savoir que l'eau seule est décomposée dans ces réactions chimiques. Cependant nous allons faire voir que cette anomalie apparente trouve son explication.

Quand on chauffe de l'iode au contact de l'eau pure, il y a décomposition des éléments de l'eau, l'hydrogène se porte sur l'iode pour former de l'acide iodhydrique, et l'oxygène se trouvant à l'état naissant acquiert une tendance à se combiner avec l'iode pour former de l'acide iodique, et les 2 acides prennent naissance en même temps, comme nous l'avons vu dans une des expériences précédentes, et ils finiraient par se combiner probablement pendant tout le temps de la décomposition dans les rapports indiqués par leurs équivalents chimiques, si ces 2 acides n'avaient aucune action chimique l'un sur l'autre. Mais nous savons qu'arrivés à un certain point de concentration, ces deux acides se détruisent mutuellement en régénérant de l'eau et de l'iode ; il y a donc un point de saturation où les acides iodhydrique et iodique ne peuvent plus se former dans la liqueur, parce qu'ils se détruisent au fur et à mesure qu'ils prennent naissance. Il y a donc incompatibilité entre ces deux acides, et chaque fois qu'une cause quelconque favorisera l'action de l'oxygène sur l'iode, il y aura formation d'acide iodique qui viendra entraver la production de l'acide iodhydrique ; c'est en effet le cas qui se présente, lorsqu'on chauffe l'iode en contact de

l'eau à la température de l'ébullition. L'hydrogène de l'eau décomposée a une affinité pour l'iode beaucoup plus forte que celle de l'oxygène pour l'iode ; mais comme l'acide iodhydrique à cette température est volatil et l'acide iodique fixe, le premier se volatilise et une petite quantité du deuxième prend naissance et reste dans la liqueur. Voilà ce qui se passe quand on fait bouillir la solution aqueuse d'iode, toujours il y a production d'acide iodhydrique et d'acide iodique ; c'est ce qui est cause qu'on ne peut pas arriver à obtenir une solution concentrée d'acide iodhydrique quand on fait bouillir une grande quantité d'eau en présence d'une grande quantité d'iode, parce que la formation simultanée des deux acides iodique et iodhydrique s'oppose par leur action réciproque à l'accumulation de l'acide iodhydrique dans l'eau.

Mais si nous soumettons à l'action du feu un mélange d'eau, d'iode et d'alcool, il arrivera que l'oxygène devenu libre, comme dans le cas précédent, ne se portera pas sur l'iode pour l'oxyder, il a trop peu d'affinité pour ce dernier, mais sur l'alcool qu'il déshydrogénera en le transformant en aldéhyde, puis en acide acétique et en troisième lieu en éther acétique, ce dont on est averti par l'odeur éthérée qui se dégage du tube lorsqu'on chauffe. Cette explication est tellement vraie, que nous ne trouvons pas, après la disparition de l'iode, la moindre trace d'acide iodique dans la liqueur ; et c'est alors que l'acide iodhydrique, n'étant plus gêné par l'acide oxygéné de l'iode, se forme seul, et cela tant que l'iode continue à décomposer l'eau.

Ainsi donc rien d'extraordinaire à ce qu'il se produise une quantité d'acide iodhydrique plus grande lorsque de l'alcool est introduit dans la solution aqueuse d'iode; mais il ne faut pas outre-passer les bornes, parce qu'en dehors des proportions de 1 partie d'alcool pour 1 partie d'eau, les phénomènes n'ont plus lieu avec la même intensité, et que plus l'alcool est concentré, plus il a d'affinité pour l'eau et plus il protége ce corps contre l'action décomposante de l'iode.

J'ai dit qu'à 100° l'iode décompose l'eau en formant de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique ; mais au-dessous de 100° les choses ne se passent pas de la même manière ; l'eau est décomposée d'autant plus lentement qu'elle s'éloigne davantage de 100°, et l'acide iodhydrique ne se volatilisant pas, reste dans la liqueur et met obstacle à la formation de l'acide iodique ; il se forme bien un peu de ce dernier, mais une quantité extrêmement faible ; et

l'oxygène étant à l'état naissant, c'est-à-dire ozonisé, se dégage difficilement parce qu'il se loge entre les molécules d'eau en conservant l'odeur d'ail qui lui est propre. J'ai pu constater ce fait en faisant de l'eau iodée et en l'introduisant dans 2 tubes-éprouvette ; dans l'un je fis le vide à moitié en le remplissant jusqu'au milieu et en le retournant dans un verre : l'eau alors montait dans le tube jusqu'à cet endroit ; dans l'autre je fis le vide complet, et dans ce cas le liquide remplissait tout le tube ; de cette manière je pouvais m'apercevoir si de l'oxygène était dégagé, car il aurait été forcé de se rendre dans le haut de chaque tube. Je laissai ces tubes à l'air pendant deux mois ; au bout de ce temps je remarquai que la couleur jaune ambrée de l'eau iodée subsistait encore, moins intense qu'au commencement à beaucoup près ; ici aucune partie d'iode n'avait pu se volatiliser, c'est ce qui explique la persistance de la coloration de l'eau. De plus il ne s'était point dégagé d'oxygène, puisque le niveau du liquide dans le premier tube était le même qu'au commencement, et qu'aucune bulle de gaz n'était venue se rendre dans le haut du second tube toujours rempli par l'eau. J'enlevai l'iode qui restait dans ces liqueurs, je reconnus la présence d'une quantité assez considérable d'acide iodhydrique, et je ne pus découvrir que des traces d'acide iodique ; mais ce qui était le plus digne de remarque, c'est l'odeur d'ail et de homard que le liquide laissait échapper. Cette odeur était sans doute due à l'oxygène ozonisé qui, en se dissolvant dans l'eau, avait perdu son pouvoir oxydant au contact de ce liquide, en conservant toutefois sa propriété odorante.

J'ai donné cette explication en me basant sur une assertion de M. Houzeau, qui dit que l'oxygène naissant perd ses propriétés actives au contact de l'eau (1).

Enfin je vais parler d'une expérience qui, dans ce moment, marche encore. Il y a 40 jours, j'ai introduit dans un petit tube 6 cent. cubes d'eau iodée, et dans un autre 6 cent. cubes d'alcool à 95°, dans lequel je fis entrer la même quantité d'iode existant dans l'eau, et je fermai ces tubes au chalumeau ; les liqueurs, au commencement, présentaient une couleur rougeâtre également intense : les nuances seules différaient un peu ; aujour-

(1) Recherches sur l'oxygène à l'état naissant, *Journ. de pharm.*, t. XXX, p. 342, année 1856.

d'hui la couleur de l'eau n'offre plus qu'une légère teinte de topaze, tandis que l'alcool a conservé sa couleur primitive. Le jour où je soutiendrai ma thèse, je présenterai ces tubes à mes juges et je les ouvrirai en leur présence ; nous devrons alors constater l'existence de l'acide iodhydrique dans l'eau et cette odeur d'ail annoncée.

Il résulte de ces différentes expériences que l'eau est décomposée par l'iode, lentement à la température ordinaire et progressivement plus vite, à mesure que l'on se rapproche du point d'ébullition. Il resterait maintenant à prouver si les rayons solaires ont une action décomposante sur les solutions iodiques. Je n'ai pas pu m'occuper de cette question, parce que, faisant mes expériences en hiver, les rayons directs du soleil sont trop rares et trop peu ardents à cette époque pour mettre leur influence à l'épreuve. Cependant, sans rien préjuger à ce sujet, je citerai l'opinion de Gay-Lussac. « Cette action, dit-il, de l'iode sur l'eau me paraît indépendante de la lumière solaire; et si une dissolution d'iode s'est décolorée, après y avoir été exposée pendant plus de deux mois, comme cela est arrivé dans l'expérience de M. Ampère, j'attribue cet effet à la volatilisation de l'iode qui s'est opérée successivement (1). »

Dans tout ce qui précède, nous avons opéré surtout avec l'eau iodée à la température ordinaire; l'expérience qui suit porte principalement sur les réactions de l'iode en présence de l'alcool, à la même température.

Dans quatre flacons d'une capacité d'environ 40 cent. cubes, je mis :

Dans le 1er	de l'eau distillée		
2me	de l'alcool	à 50°	
3me	*Id.*	à 82°	
4me	*Id.*	à 95°	

J'ajoutai dans chacun de ces flacons 8 gouttes de solution alcoolique d'iode récente, qui donnèrent lieu à une coloration ambrée dans le premier flacon, avec précipitation d'iode qui se déposa au fond, et une coloration rouge dans les trois autres. Je laissai ces quatre flacons exposés à la lumière diffuse ; au bout de 25 jours, j'examinai ces différents liquides. Celui du premier flacon avait perdu presque complétement sa couleur, et l'iode, qui

(1) *Annales de chimie*, t. XCI, p. 155.

était en excès au commencement, s'était volatilisé ; la couleur du deuxième flacon avait diminué un peu ; celle des deux autres était restée à peu près la même. Après avoir, comme d'habitude, enlevé l'iode libre au moyen de l'argent en feuille, je constatai la présence de l'acide iodhydrique seulement dans les trois premiers flacons ; le quatrième n'en renfermait point ; l'acide iodique manquait, et c'est l'alcool à 50° qui fournit la plus grande quantité d'acide iodhydrique. Voici l'exposé de ces recherches :

1er flacon. 2me — 3me — 4me —	avec acide sulfurique et l'eau d'amidon après avoir étendu de deux fois autant d'eau.	Rien. — Preuve de l'absence d'acide iodique.
1er flacon. 2me — 3me — 4me —	avec une goutte d'acide azotique azoteux et eau d'amidon. La liqueur étendue de deux fois son volume d'eau.	bleu céleste. beau violet. violet rosé. rien.
1er flacon. 2me — 3me — 4me —	avec azotate d'argent, la liqueur non étendue d'eau.	couleur jaune verdâtre d'iodure d'argent dû au précipité peu abondant pour les trois premiers, l'intensité étant à peu près la même, plus prononcée cependant pour le deuxième, rien avec le dernier.

Ce tableau, comme on le voit, vient confirmer nos prévisions, et prouver encore que l'eau se décompose, et que plus l'alcool est concentré moins l'iode a d'action sur lui. S'il en était autrement, si c'était l'alcool qui se décomposât, on ne comprendrait pas bien pourquoi l'alcool concentré serait décomposé moins facilement que l'alcool faible.

Dans nos expériences nous n'avons fait agir qu'une petite quantité d'iode sur l'eau et l'alcool ; mais on peut prévoir, sans crainte de se tromper, que les réactions qui ont lieu sur une petite échelle se reproduiront dans le même sens quand on augmentera la dose des réactifs ; ce n'est qu'une affaire de quantité.

Que l'on fasse, par exemple, 2 dissolutions alcooliques d'iode dans les proportions de 3 grammes d'iode pour 40 grammes d'alcool, mais dont l'une renferme de l'alcool à 82° et l'autre de l'alcool à 95°, et qu'on aban-

donne ces dissolutions à elles-mêmes; les phénomènes déjà décrits vont se reproduire d'une manière identique, c'est-à-dire que l'alcool à 95° sera décomposé plus difficilement que l'alcool à 82°; il se formera de l'acide iodhydrique dans les deux cas, puisque les éléments de l'eau existent dans les 2 liqueurs, mais pendant que la teinture à 95° produira une partie d'acide iodhydrique, la teinture à 82° produira 3 parties de ce même acide.

Invoquons l'expérience : aujourd'hui 20 mars, j'ai analysé 2 teintures d'iode que j'ai préparées il y a 12 jours en employant 40 grammes d'alcool à 95° et 40 grammes d'alcool à 82° pour 3 grammes d'iode. J'ai opéré en versant 12 gouttes de chaque solution séparément dans 10 cent. cubes d'eau, j'ai agité et j'ai enlevé l'iode avec des feuilles d'argent; cette opération terminée, j'ai essayé les liqueurs filtrées avec les réactifs; je n'obtins aucun précipité ni avec l'azotate d'argent ni avec le nitrate mercureux, mais je vis l'eau d'amidon se colorer sous l'influence de l'acide azotique azoteux; la liqueur dans laquelle j'avais versé de la solution alcoolique à 95° présenta une teinte rosée un peu violette, tandis que l'autre prit une coloration violette prononcée 3 fois plus intense que la première. On voit donc que 12 jours après leur préparation, ces solutions alcooliques avaient déjà formé de l'acide iodhydrique, mais dans des proportions bien différentes, puisque l'une en contenait 3 fois plus que l'autre.

Tous ces faits viennent à l'appui de la théorie que je soutiens, à savoir que c'est l'eau de l'alcool et non l'alcool lui-même que l'iode attaque. Si dans la teinture du Codex on remplaçait l'alcool à 86° par l'alcool à 95°, il est certain que la décomposition marcherait plus lentement. Il ne faut pas se faire illusion, et accepter sans réserve les idées de M. Commaille qui avance que cette préparation pourrait être conservée presque intacte en employant des flacons noirs. Je ne sais pas jusqu'à quel point la lumière exerce son influence dans ce cas, puisque je n'ai pas fait d'expérience à ce sujet; mais en m'arrêtant aux procédés actuellement employés pour la préparation et la conservation de ce liquide, je me porte garant du contraire et prétends qu'à partir du moment où elle vient d'être préparée, cette teinture prend une marche de décomposition sensible et toujours ascendante, à tel point qu'au bout de deux ans on possède un médicament complétement dénaturé qui ne précipite plus par l'eau, qui renferme une grande quantité d'acide iodhy-

drique et qui ne retient plus à l'état libre que le tiers de l'iode employé primitivement.

J'ai en ma possession une teinture de ce genre qui m'a été remise par un ami obligeant et dont la préparation, faite d'après le Codex, remonte à plus de deux ans. Eh bien ! cette teinture miscible à l'eau en toute proportion donne, après qu'on a enlevé l'iode libre et qu'on l'a étendue de 3 fois son volume d'eau, cette teinture, dis-je, donne des précipités abondants avec tous les réactifs de l'acide iodhydrique ; elle rougit fortement le papier de tournesol, elle précipite l'azotate d'argent en jaune verdâtre, le nitrate mercureux en vert jaunâtre, le nitrate de plomb en beau jaune, le bichlorure de mercure en rouge, avec l'acide azotique azoteux de l'iode pulvérulent en abondance, et chose, digne de remarque, avec l'acide sulfurique et l'eau d'amidon, elle ne donne pas la plus légère nuance rose. C'est une preuve que dans la liqueur il n'existe pas même une molécule d'acide iodique.

J'ai exposé précédemment la théorie de cette décomposition, j'ai dit que l'oxygène qui s'unissait à l'iode pour former de l'acide iodhydrique était fourni exclusivement par l'eau, et j'ai donné les raisons pour lesquelles l'acide iodique ne se forme pas et ne peut pas se former, puisque l'oxygène qui est mis en liberté trouve l'alcool avec lèquel il a plus d'affinités qu'avec l'iode.

Voulant savoir quelle était la quantité d'iode restant dans cette teinture, j'en pesai exactement 10 grammes, j'enlevai l'iode avec des feuilles d'argent que je pesai aussi exactement ; après la filtration, je fis sécher le filtre avec l'iodure d'argent qui s'y trouvait retenu, à une température de 70° pendant trois heures. Je portai ensuite sur la balance de précision, et le calcul, que je me dispenserai d'écrire ici, me donna 1 gramme 25 d'iode libre seulement sur 3 grammes que j'aurais dû trouver, pendant que 1 gramme 75 étaient entrés en combinaison. Il est inutile de dire que je fis les pesées avec la rigueur exigée en pareille circonstance, et que je tins compte du filtre. Ainsi les trois cinquièmes d'iode à peu près avaient été combinés ; c'est un résultat qui s'éloigne beaucoup de celui de M. Commaille.

Cette petite manipulation va nous permettre de calculer la quantité d'oxygène fourni.

Admettons, comme dans le cas qui nous occupe, qu'il y ait eu

1 gramme 75 d'iode absorbé à l'état d'acide iodhydrique. L'équivalent de l'iode étant 127 et celui de l'hydrogène étant 1, chaque fois que ces deux corps s'uniront pour constituer de l'acide iodhydrique qui renferme un équivalent de chacun d'eux, l'iode entrera dans le composé pour une quantité 127 fois plus considérable ; ici c'est $1^{gr},75$ d'iode qui devront se combiner à l'hydrogène représenté par la 120ᵉ partie de $1^{gr},75$. Or la 127ᵉ partie de $1^{gr},75$ est 0,014 milligrammes et $1^{gr},75$ plus 0,014 égalent $1^{gr},764$ d'acide iodhydrique. D'un autre côté, comme l'eau est formée par un équivalent d'hydrogène et un équivalent d'oxygène, et que ce dernier est représenté par 8, en multipliant 0,014 par 8, on obtient $0^{gr},112$, qui donnent en poids la quantité d'oxygène mis en liberté, quantité bien faible, comme on le voit.

Si l'on fait maintenant attention à ce qui va se passer, on remarque que l'oxygène naissant doit se porter sur l'alcool pour le déshydrogéner et l'oxyder ensuite

$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

4 équivalents d'oxygène sont nécessaires pour former un équivalent d'acide acétique; et ce dernier, en présence de l'alcool, forme de l'éther acétique. En somme, la valeur de ces derniers composés est peu considérable. C'est pourquoi l'on perçoit seulement une légère odeur d'éther lorsqu'on distille une vieille teinture débarrassée de son iode. Ces dernières réactions que j'indique, je ne les donne pas comme des faits authentiques et prouvés; je me contente de dire que l'on peut très-bien admettre ces explications, parce qu'elles ne sortent pas des lois générales qui président aux réactions chimiques. Il est probable que ce ne sont pas les seules combinaisons qui s'effectuent, et que de l'éther iodhydrique et même de l'iodoforme peuvent aussi prendre naissance dans ces circonstances.

Il existe une grande difficulté à éclaircir cette question, parce qu'au milieu de toutes ces réactions l'acide iodhydrique seul est bien caractérisé par ses allures franches et nettes. Les autres produits sont si peu abondants et si difficiles à saisir dans leurs propriétés, que, pour se prononcer avec certitude, il faudrait opérer sur des quantités considérables, conditions que ne peut pas remplir l'expérimentateur.

De tout ceci, il résulte qu'il serait avantageux de remplacer dans la tein-

ture d'iode du Codex l'alcool à 86° par de l'alcool à 95°, pour plusieurs motifs ; d'abord, et c'est le point essentiel, cette teinture se conserverait mieux : puis ensuite on la préparerait avec une rapidité beaucoup plus grande, attendu que l'iode est bien plus soluble dans l'alcool concentré que dans l'alcool faible. Du reste, pour appuyer les propositions que j'avance, je citerai l'autorité du regrettable Soubeiran. Il est dit dans son *Traité de pharmacie* (1), que la teinture d'iode se décompose avec le temps, et que de l'acide iodhydrique est formé aux dépens de l'alcool ; mais en dépit de cette théorie et malgré le Codex, Soubeiran prescrit pour cette teinture 36 grammes d'alcool à 95° et 3 grammes d'iode. Comment concilier une pareille formule avec ce raisonnement qui représente l'alcool comme une substance facilement décomposable par l'iode ? N'est-il pas vrai qu'alors plus on étendrait l'alcool d'eau, moins l'iode aurait de prise sur lui, et que plus il serait concentré, plus l'iode l'attaquerait facilement ? Et quand Soubeiran conseille l'alcool à 95°, il semble être en contradiction avec lui-même.

Mais hâtons-nous de le dire, le grand praticien probablement ne faisait que rapporter l'opinion admise par tout le monde, tandis que ne consultant que son expérience, il se rapprochait de la vérité en prescrivant une formule qui lui paraissait la meilleure.

Je borne là mon travail, quoique le sujet ne soit pas épuisé, et qu'il me reste encore des expériences à faire ; mais avant de continuer, j'ai besoin de connaître le jugement que porteront mes examinateurs distingués sur cet opuscule. Car souvent il arrive que l'on croit marcher dans le chemin de la vérité quand on est égaré sur les traces de l'erreur.

---

(1) *Traité de pharmacie*, par E. Soubeiran, 5e édit., t. II, p. 289.

Vu bon à imprimer.
Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur,
ARTAUD.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cie, 26, rue Racine.

